

一种含磷和金属组分的 MFI 结构分子筛及其制备方法和应用

技术领域

本发明是关于一种 MFI 结构分子筛及其制备方法和应用，更进一步
5 说是关于一种含磷和金属组分的 MFI 结构分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

具有 MFI 结构的分子筛的典型代表是七十年代初美国 Mobil 公司开
发的 ZSM-5 沸石，它具有独特的孔道结构，被广泛应用于烷基化、异构
10 化、歧化、催化裂化、催化脱蜡等反应过程中。催化裂化是生产轻烯烃
和提高汽油辛烷值的重要生产工艺之一，对于大多数催化裂化装置而
言，为了增产丙烯和丁烯产量并提高汽油的辛烷值，采用含有具有 MFI
结构分子筛的催化剂或助剂是有效的方法。

在 USP 3,758,403 中，披露了在催化裂化催化剂中添加 ZSM-5 分子
15 筛的方法可以提高汽油的辛烷值和增加 C_3 - C_4 烯烃的产率。例如在含
10%REY 的常规催化剂中添加从 1.5%、2.5%、5%到 10% 的 ZSM-5 分
子筛后，汽油辛烷值和低碳烯烃的产率增加，但随 ZSM-5 分子筛量的增
加，这种增加的幅度减小。使用含 ZSM-5 分子筛的助剂时有同样的效果。

USP 5,318,696 提出了基于一种大孔分子筛和硅铝比小于 30 的具有
20 MFI 结构的分子筛组成的催化剂的烃转化工艺过程。该工艺通过改进的
催化裂化过程生产高辛烷值汽油，并增产低碳烯烃，特别是丙烯。

USP 5,997,728 公开了在重质原料催化裂化过程中大量使用择形裂
化助剂的方法。所说助剂由无定形基质中加入 12-40%的 ZSM-5 分子筛组
成，系统藏量至少 10%，使得 ZSM-5 在催化剂中的比例超过 3%。此方法
25 可以在大幅提高低碳烯烃的同时，不额外增加芳烃产量和损失汽油产
率。

CN1034223A 公开了一种用于生产低碳烯烃的裂解催化剂，是由 0 ~
70%（以催化剂重量为基准计）的粘土、5 ~ 99%的无机氧化物和 1 ~ 50%
的沸石组成。其中的沸石为 0 ~ 25 重%的 REY 或高硅 Y 型沸石和 75 ~ 100
30 重%的含磷和稀土的五元环高硅沸石的混合物。该催化剂具有较以 HZSM-
5 沸石为活性组分的催化剂更高的水热活性稳定性、转化率和 C_2 ~ C_4 产
率。

CN1147420A 公开了一种含磷和稀土并具有 MFI 结构的分子筛，其无水化学组成为 $a\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot d\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ，其中 $a=0.01 \sim 0.25$ ， $b=0.005 \sim 0.02$ ， $c=0.2 \sim 1.0$ ， $d=35 \sim 120$ 。该分子筛在用于烃类高温转化时具有优异的水热活性稳定性和良好的低碳烯烃选择性。

5 ZSM-5 分子筛用含磷化合物进行改性后，其裂化活性稳定性可以提高，并减少分子筛的用量。

在 USP5,110,776 中，公开了以磷改性的 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法。所说的磷改性过程是将分子筛分散在 pH 值 2~6 的含磷化合物水溶液中，然后与基质打浆，喷雾干燥成型。所得催化剂在提高汽油辛烷值的同时不增加干气和焦炭产率。

10 USP5,171,921 公开了一种用磷改性的 ZSM-5 分子筛。该分子筛具有 20~60 的硅铝比，用含磷化合物浸渍后经 500~700℃ 水蒸气处理后，用于 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 烃转化成 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 烯烃的反应时，相对不用磷处理的 HZSM-5 有更高的活性。

15 分子筛用金属改性的方法及其应用有下述相关报道，例如 USP5,236,880 公开了包含 MFI 或 MEL 结构分子筛的催化剂，添加了改性分子筛的催化剂用于烷烃转化时可以增加 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 汽油的辛烷值、芳烃含量和/或提高汽油产率，含有如此改性的分子筛的催化剂可以提高汽油的辛烷值，增加 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 烯烃的产率。所用分子筛是经 VIII 族金属、
20 优选以 Ni 改性的。该分子筛引入 Ni 后，经历苛刻的控制温度下的热或水热处理，使得 VIII 族金属和铝在表面富集。

CN1057408A 公开了一种含高硅沸石的裂解催化剂，具有较高的催化裂解活性，其中所说的高硅沸石为含有 0.01~3.0 重%磷、0.01~1.0 重%铁或 0.01~10 重%铝的 ZSM-5、 β 沸石或丝光沸石，是将硅铝比大于 15 的氢型或钾型 ZSM 分子筛、 β 沸石或丝光沸石加热至 350~820℃，
25 以 0.1~10 小时⁻¹ 的体积空速通入铝的卤化物水溶液、铁的卤化物水溶液或磷酸铵盐水溶液后得到的。

低碳烷烃芳构化是提高低碳烷烃利用价值的有效方法，是碳资源优化利用的有效途径之一，其芳构化产物能增加汽油中的芳烃含量，提高
30 汽油辛烷值。

低碳烷烃的芳构化反应得到苯、甲苯、乙苯和二甲苯的混合物 (BTEx)，已经研究了许多年。人们对以硅铝酸盐，特别是高硅铝比分

子筛为催化剂的芳构化过程进行了大量的研究，尤其以 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-21 分子筛为催化剂的过程进行了大量的研究，1973 年就已经公开了采用具有 MFI 结构的沸石，用于由来自裂化和来自焦化汽油或热解汽油生产的低碳烃类（饱和的和未饱和的）的芳构化（USP 3,756,942 和 USP 3,845,150）。

USP 4,288,645 公开了用载 Zn 硅铝酸盐催化剂，以至少含 50% 丙烷的轻烃制取芳烃混合物和氢气的过程。它要求丙烷最好大于 60%，甲烷乙烷小于 20%。USP 4,175,057 和 USP 4,180,689 公开了在一种基于镓和一种 MFI 沸石的催化剂存在下的丙烷和丁烷的芳构化反应，在这些专利之后，发展了许多其它改进方法，包括催化剂的改进（USP 4,795,844），生产能力的改进（EP 252705、EP 050021 和 USP 4,350,835）和引入镓的体系改进（EP 120018 和 EP 184927）。特别地，在 EP 252705 公开了一种含有沸石的催化剂，其约束指数为 1-12，优选具有非常高的氧化硅/氧化铝之比和 0.5-10% 的镓，其它属于 VIII 族金属的其它元素也可以存在。

芳构化反应也像许多有机催化反应一样，存在催化剂表面结碳导致催化剂活性下降的问题，需频繁再生，给工业固定床操作带来许多困难。因此提高催化剂的抗结碳性能，改善催化剂稳定性，延长反应周期和催化剂使用寿命是其能否工业应用的关键。

CN 1081938A 公开的一种芳构化催化剂的活化改性工艺，是采用水蒸气高温活化 Zn/HZSM-5 型催化剂，用于裂解汽油芳构化，催化剂寿命有所改善，但其最好结果为单程寿命 29 小时，文中没有提到用于更低碳数的烃类。美国环球公司的 CN 86 108104A 及 USP 4,636,483 提出用一种复合催化剂可使 C_2-C_5 烃生产取得好的耐结焦效果，从而可以延长催化剂使用寿命，其主要方法是改进载体的制备，在结晶硅酸盐沸石中，掺入含磷的氧化铝，并用高温油分散成球，其制备过程复杂。中国专利 CN 106200A 公开的用于轻烃芳构化反应的 Zn-Pt 和 Ga-Pt 改性 HZSM-5 和 HZSM-11 沸石催化剂也只限于碳数较高的油田轻烃（ C_4-C_9 ）馏分的应用，且使用了贵金属 Pt，催化剂成本较高。USP 4,180,689 及 USP 4,334,114 所公开的 Ga/HZSM-5 催化剂用于 C_3-C_{12} 烃的芳构化，目的均在于改进催化剂的活性及芳烃选择性，未涉及催化剂的抗结碳性和稳定性问题。USP 4,157,293 专利较详细地描述了一种引入一定量的其他元素的载锌氢型

ZSM-5 分子筛催化剂，解决了反应过程中由于锌流失导致催化剂芳构化活性下降的问题，文中指出被引入的金属是IB、VIII族金属，锆、铈、稀土金属也可以加入。

研究已经发现，向 Ga 和 MFI 沸石基催化剂中加入铂和钯，可改进芳族化合物的选择性，并降低催化剂表面上积炭的形成（USP 4,407,728 和 EP 215579、EP 216491、EP 224162、EP 228267）。但是，这些金属的存在，将会由于裂化从而提高了甲烷和乙烷的形成。后来，研究发现，在铂或钯存在下引入铈，可以进一步提高芳族化合物的选择性，但是，在产物中 C_1 - C_2 低碳烷烃的数量也是增加的（USP 4,766,265）。
含有铜或铬和一种 MFI 沸石的催化组合物，可形成较少数量的甲烷，但芳族化合物选择性却小于由含有铈和一种 MFI 沸石催化组合物所获得的选择性（P. Meriaudeau Zeolites: Facts, Figures, Future, 1423-1429, 1989; E. S. Shapiro, International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders RFA, 73, 1988）。EP 474536
公开了含有一种 MFI 沸石、一种铂系贵金属、一种选自 Sn、Ge、In 和 Pb 的金属、一种碱金属和/或碱土金属组分的催化剂，这种催化剂体系改善了芳族化合物的选择性。

由于烯烃和低碳烷烃芳构化反应所需要的高温，使得催化剂的使用寿命都非常短，在催化剂的孔隙内部存在非常严重的结焦淤塞和形成现象，这种现象是与化合物在反应环境下的裂化现象或缩聚作用密切相关的。CN 1284405A 公开了一种催化组合物，它含有铈、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石，它在 C_3 ~ C_6 低碳烃类的芳构化反应中，能获得较其他催化体系，特别是那些基于铈和 MFI 沸石的催化剂更高的选择性，而且表现出更好的抗减活作用，其结果是相当程度地提高了寿命。

迄今为止，还未发现 MFI 结构分子筛同时由磷和两种金属元素改性的报道。

发明内容

本发明的目的是提供一种 MFI 结构的分子筛，同时由磷和两种金属元素改性，该分子筛作为催化裂化反应的催化剂择形活性组元，可提高气体中低碳烯烃产率，同时增加汽油中芳烃含量，提高汽油辛烷值，并

表现出良好的抗结碳性能和活性稳定性。

本发明所提供的含磷和金属组分的 MFI 结构分子筛，其无水化学表达式，以氧化物的重量计为： $(0 \sim 0.3) \text{Na}_2\text{O}$ $(0.5 \sim 5.5) \text{Al}_2\text{O}_3$ $(1.3 \sim 10) \text{P}_2\text{O}_5$ $(0.7 \sim 15) \text{M1}_x\text{O}_y$ $(0.01 \sim 5) \text{M2}_m\text{O}_n$ $(70 \sim 97) \text{SiO}_2$ ，其中，M1
5 选自 Fe、Co 和 Ni 中的一种，x 表示 M1 的原子数，y 表示满足 M1 氧化态所需的一个数，M2 选自 Zn、Mn、Ga 和 Sn 中的一种，m 表示 M2 的原子数，n 表示满足 M2 氧化态所需的一个数。

由于 M1 和 M2 金属元素的种类不同，其氧化物的表述方式中 x、y、m 和 n 的取值也有所不同，例如，所说的金属氧化物形式有 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、
10 Ni_2O_3 、 ZnO 、 Mn_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 等，并未穷举。

本发明所说的 MFI 结构分子筛中，优选 M1 为 Fe，M2 为 Zn，更优选 M1 为 Fe，而同时 M2 为 Zn 的形式；所说的 MFI 结构分子筛为 ZSM-5 或同属 MFI 结构的沸石，所说的与 ZSM-5 同属 MFI 结构的沸石，在 CN1052290A、CN1058382A、CN1147420A、CN1194181A 等文献中已有公开。

15 本发明提供的分子筛，其无水化学表达式，以氧化物的重量计为 $(0 \sim 0.2) \text{Na}_2\text{O}$ $(0.9 \sim 5.0) \text{Al}_2\text{O}_3$ $(1.5 \sim 7) \text{P}_2\text{O}_5$ $(0.9 \sim 10) \text{M1}_x\text{O}_y$ $(0.5 \sim 2) \text{M2}_m\text{O}_n$ $(82 \sim 92) \text{SiO}_2$ 。

本发明所提供的 MFI 结构分子筛，其制备过程包括铵交换、磷改性、双金属组分改性及焙烧处理步骤，更具体的说是将常规晶化所得到的具有 MFI 结构的钠型分子筛按照分子筛：氨盐： $\text{H}_2\text{O} = 1 : (0.1 \sim 1) : (5 \sim 10)$ 的重量比在室温至 100°C 下交换 0.3 ~ 1 小时后过滤，引入磷和选自 Fe、Co、Ni 中的一种以及选自金属 Zn、Mn、Ga、Sn 中的任一种对分子筛进行改性，在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 0.5 ~ 8 小时，其中所说的焙烧处理过程也可以是在水蒸气气氛下焙烧。

25 本发明所提供的 MFI 结构分子筛，在制备过程中所说的具有 MFI 结构的钠型分子筛，如果是采用有机模板剂合成的话，应该在脱除模板剂后再进行如上的操作，其中所说的铵盐为常用的无机铵盐，可以选自氯化铵、硫酸铵或硝酸铵之一或它们的混合物。

30 本发明所提供的 MFI 结构分子筛，在制备过程中所说的磷和选自 Fe、Co、Ni 中的一种以及选自金属 Zn、Mn、Ga、Sn 中的任一种，对分子筛进行改性可以是采用浸渍或离子交换的方式进行。

其中所说的浸渍又可以采用如下五种方式：

a. 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃打浆均匀烘干, 在 400~800℃条件下焙烧后, 再与计算量的含 Fe、Co、Ni 之一和金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀、烘干。

5 b. 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃打浆均匀烘干, 在 400~800℃条件下焙烧后, 再与计算量的含 Fe、Co、Ni 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀、烘干, 在 400~800℃条件下焙烧后, 最后再与计算量的含金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀、烘干, 其中
10 也可将负载两种金属组分的加入顺序颠倒。

c. 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃打浆均匀烘干, 再与计算量的含 Fe、Co、Ni 之一和金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀烘干, 其中也可以将浸渍上述两种溶液的顺序颠倒。

15 d. 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃打浆均匀烘干, 再与计算量的含 Fe、Co、Ni 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀烘干, 最后再与计算量的含金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物水溶液在室温至 95℃混合均匀烘干, 其中也可以将浸渍上述两种溶液的顺序颠倒。

20 e. 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物与 Fe、Co、Ni 之一和金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物的混合水溶液在室温至 95℃混合均匀后烘干。

所说的离子交换为: 将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃打浆均匀烘干, 在 400~800℃条件下焙烧后, 再与计算
25 量的含 Fe、Co、Ni 之一和金属 Zn、Mn、Ga、Sn 之一的化合物水溶液按 1: (5~20) 的固液比混合均匀后, 在 80~95℃, pH=4~7 下搅拌 2~3 小时后过滤, 可重复交换多次, 交换后所得样品用水洗涤多次, 烘干即可。

30 本发明所提供的 MFI 结构分子筛, 在制备过程中所说的含磷化合物选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵或磷酸铵之一或其混合物。

本发明所提供的 MFI 结构分子筛, 在制备过程中所说的 Fe、Co、Ni 化合物以及 Zn、Mn、Ga、Sn 化合物选自它们的水溶性盐, 所说的水溶

性盐选自硫酸盐、硝酸盐、氯化盐中的一种。

本发明所提供的 MFI 结构分子筛，含有磷和双金属组分，其酸中心与金属的脱氢中心紧密结合，而同时磷的存在不仅可以提高分子筛的结构稳定性而且使金属的脱氢能力部分中毒。通过不同活性中心的协同作用，可以使此分子筛在石油烃的催化裂化过程中较现有技术，具有更高的液化气产率，尤其对 $C_2 \sim C_4$ 烯烃的产率及选择性进一步提高，干气增幅较小，与此同时，分子筛的芳构化能力增强，其汽油中芳烃含量增加，汽油的辛烷值提高。同时金属的加入，调变了催化剂的表面酸性质，同时使分子筛孔道变窄，抑制结焦前身物的生成，从而达到减少结炭量，改善稳定性的目的。

本发明提供的分子筛可以作为催化裂化催化剂或助剂的择形活性组元，其含量以在催化剂或助剂中所占比例计为 1~50 重量%。例如，组成为超稳 Y 型分子筛 20 重量%、粘结剂 30 重量%、载体 35 重量%以及添加了本发明提供的 MFI 结构分子筛 15 重量%的裂化催化剂，与对比催化剂相比（实施例 13），低碳烯烃选择性提高，液化气产率增加，使得低碳烯烃产率有显著提高，同时汽油中芳烃含量提高了 4 个百分点，表现出优异的增产低碳烯烃及提高汽油中芳烃含量的性能。

具体实施方式

下面实施例将对本发明作进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

在各实例和对比例中，产品分子筛中 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 、 ZnO 、 Mn_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的含量用 X 射线荧光法测定（参见《石油化工分析方法（RIPP 实验方法）》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版）。

实施例 1

将 20g NH_4Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，无胺法合成， $SiO_2/Al_2O_3=30$ ），在 90℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；加入 2.0g H_3PO_4 （浓度 85%）与 1.5g $Fe(NO_3)_3$ 、1.2g $Zn(NO_3)_2$ 溶于 90g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；所得样品在 550℃ 焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 $0.1Na_2O \cdot 5.1Al_2O_3 \cdot 2.0P_2O_5 \cdot 0.9Fe_2O_3 \cdot 0.6ZnO \cdot 91.3SiO_2$ 。

实施例 2

将 20gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，无胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=30），在 90℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；加入 2.0gH₃PO₄（浓度 85%）与 1.5gFeCl₃、0.8gZnCl₂ 溶于 90g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；所得样品在 550℃ 焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O· 5.0Al₂O₃· 2.1P₂O₅· 1.1Fe₂O₃· 0.5ZnO· 91.2SiO₂。

实施例 3

将 50gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，有胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=70），在 85℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 8.0gNH₄H₂PO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干、经 550℃ 焙烧处理 2 小时；将上述样品按固液比 1:5 的比例与 Fe(NO₃)₃ 浓度为 6%，Zn(NO₃)₂ 浓度为 3.1% 的混合溶液在 80~90℃ 下交换 2 小时，过滤，再交换若干次，直至达到目标量，再在 550℃ 焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.03Na₂O· 2.3Al₂O₃· 4.8P₂O₅· 1.6Fe₂O₃· 0.5ZnO· 90.8SiO₂。

实施例 4

将 50gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，有胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=70），在 85℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 8.0gNH₄H₂PO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干、经 550℃ 焙烧处理 2 小时；将上述样品按固液比 1:5 的比例与浓度为 5% 的 Fe(NO₃)₃ 的溶液在 80~90℃ 下交换 2 小时，过滤，再交换若干次，直至达到目标量，再在 550℃ 焙烧处理 2 小时；将上述样品按固液比 5:1 的比例与浓度为 5% 的 Zn(NO₃)₂ 溶液在 80~90℃ 下交换 2 小时，过滤，再交换若干次，直至达到目标量，再在 550℃ 焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.05Na₂O· 2.4Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 1.5Fe₂O₃· 0.6ZnO· 90.9SiO₂。

实施例 5

将 80gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，有胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=170），在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 8.9gNH₄H₂PO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍、烘干；将 31.9gFeSO₄·6H₂O 和 6gZnSO₄ 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍、烘干，再在 600℃焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O·0.8Al₂O₃·5.0P₂O₅·10.1Fe₂O₃·3ZnO·81.0SiO₂。

实施例 6

10 将 60gNH₄Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，有胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=50），在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 6.2gNH₄H₂PO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍、烘干；将 7.6gFe(NO₃)₃·9H₂O 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍、烘干，再在 600℃焙烧处理 2 小时；将 1.6gZnCl₂ 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍、烘干，再在 600℃焙烧处理 2 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O·3.1Al₂O₃·3.5P₂O₅·1.4Fe₂O₃·1.1ZnO·90.8SiO₂。

实施例 7

20 将 50g(NH₄)₂SO₄ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，无胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=30），在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 7.8gNH₄H₂PO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；将 7.6gFe(NO₃)₃·9H₂O 和 4.6gMn(NO₃)₂（浓度 50%）溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍烘干；所得样品在 550℃焙烧处理 2 小时，即为本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.03Na₂O·4.9Al₂O₃·4.5P₂O₅·1.5Fe₂O₃·1.1Mn₂O₃·88.0SiO₂。

实施例 8

30 将 50g(NH₄)₂SO₄ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g（干基）晶化产品 ZSM-5 分子筛（长岭催化剂厂生产，无胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=30），在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 7.8gNH₄H₂PO₄ 溶

于 60g 水中,与滤饼混合浸渍烘干;将 13.9gCo(NO₃)₂·6H₂O 和 4.6gMn(NO₃)₂ (浓度 50%)溶于 90g 水中,与上述样品混合浸渍烘干;所得样品在 550℃焙烧处理 2 小时,即为本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.03Na₂O· 4.8Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 3.5Co₂O₃· 1.1Mn₂O₃· 86.1SiO₂。

5

实施例 9

将 50g (NH₄)₂SO₄溶于 1000g 水中,向此溶液中加入 100g (干基)晶化产品 ZSM-5 分子筛(长岭催化剂厂生产,无胺法合成, SiO₂/Al₂O₃=30),在 85℃交换 0.5h 后,过滤得滤饼;将 8.6g (NH₄)₂HPO₄溶于 60g 水中,与滤饼混合浸渍烘干;再加入 7.5gNi(NO₃)₂·6H₂O 和 4.6gMn(NO₃)₂ (浓度 50%)溶于 90g 水中,与上述样品混合浸渍烘干;所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时,所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O· 4.9Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 2.0Ni₂O₃· 1.0Mn₂O₃· 87.5SiO₂。

实施例 10

将 50g (NH₄)₂SO₄溶于 1000g 水中,向此溶液中加入 100g (干基)晶化产品 ZSM-5 分子筛(长岭催化剂厂生产,无胺法合成, SiO₂/Al₂O₃=30),在 85℃交换 0.5h 后,过滤得滤饼;将 8.6g (NH₄)₂HPO₄溶于 60g 水中,与滤饼混合浸渍烘干;再加入 7.6gFe(NO₃)₃·9H₂O 和 4.4gGa(NO₃)₃·9H₂O 溶于 90g 水中,与上述样品混合浸渍烘干;所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时,所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O· 5.0Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 1.6Fe₂O₃· 1.1Ga₂O₃· 87.7SiO₂。

实施例 11

将 50g (NH₄)₂SO₄溶于 1000g 水中,向此溶液中加入 100g (干基)晶化产品 ZSM-5 分子筛(长岭催化剂厂生产,无胺法合成, SiO₂/Al₂O₃=30),在 85℃交换 0.5h 后,过滤得滤饼;将 8.6g (NH₄)₂HPO₄溶于 60g 水中,与滤饼混合浸渍烘干;再加入 7.6gFe(NO₃)₃·9H₂O 和 2.4gSnCl₄·5H₂O 溶于 90g 水中,与上述样品混合浸渍烘干;所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时,所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.2Na₂O· 5.0Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 1.6Fe₂O₃· 1.0SnO₂· 87.7SiO₂。

实施例 12

将 50g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产，无胺法合成， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)，在 85℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 7.8g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；将 7.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1.6g ZnCl_2 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍烘干；所得样品在 550℃ 焙烧处理 2 小时，即为本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 $0.05\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{ZnO} \cdot 88.0\text{SiO}_2$ 。

10 对比例 1

根据 USP 5,472,594 制备用磷改性的 ZSM-5 分子筛。

将 20g NH_4Cl 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$)，在 90℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；加入 3.4g H_3PO_4 (浓度 85%)，室温下搅拌 0.5h，烘干；所得产物在 500℃ 焙烧处理 1 小时，即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 $0.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 95.5\text{SiO}_2$ 。

对比例 2

本对比例是制备磷、铁改性的 ZSM-5 分子筛。

20 将 50g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产，无胺法合成， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)，在 85℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 8.6g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；再加入 7.6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍烘干；所得样品在 600℃ 焙烧处理 2 小时，所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 $0.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 88.9\text{SiO}_2$ 。

对比例 3

本对比例是制备磷、锌改性的 ZSM-5 分子筛。

30 将 50g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产，无胺法合成， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)，在 85℃ 交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 8.6g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；再加入 2.4gZnCl₂ 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍烘干；所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时，所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.15Na₂O· 4.9Al₂O₃· 4.5P₂O₅· 1.6ZnO· 88.9SiO₂。

5

对比例 4

本对比例是制备铁、锌改性的 ZSM-5 分子筛。

将 50g (NH₄)₂SO₄ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产，无胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=30)，在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 7.6gFe(NO₃)₃·9H₂O 和 1.6gZnCl₂ 溶于 90g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时，所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.15Na₂O· 5.1Al₂O₃· 1.5Fe₂O₃· 1.1ZnO· 92.2SiO₂。

15

对比例 5

本对比例是制备磷、锌、稀土改性的 ZSM-5 分子筛。

将 50g (NH₄)₂SO₄ 溶于 1000g 水中，向此溶液中加入 100g (干基) 晶化产品 ZSM-5 分子筛 (长岭催化剂厂生产，无胺法合成，SiO₂/Al₂O₃=30)，在 85℃交换 0.5h 后，过滤得滤饼；将 6.9g(NH₄)₂HPO₄ 溶于 60g 水中，与滤饼混合浸渍烘干；再将 2.6gZnCl₂ 以及浓度为 100gRE₂O₃/l 的氯化混和稀土溶液 56ml 溶于 90g 水中，与上述样品混合浸渍烘干；所得样品在 600℃焙烧处理 2 小时，所得产物即本发明提供的分子筛。元素分析化学组成为 0.1Na₂O· 4.6Al₂O₃· 3.6P₂O₅· 1.7ZnO· 5.4RE₂O₃· 84.6SiO₂。

25

实施例 13

本实例说明采用本发明提供的分子筛的评价试验。

将上述实施例和对比例制得的样品均分别在固定床老化装置上进行 800℃、100%水汽老化 4 小时处理，并压片筛分出 20-40 目的颗粒，然后用催化剂 DOCP (长岭催化剂厂生产) 的工业平衡剂作基础催化剂，分别与各分子筛按 95: 5 的重量比混兑均匀，再在重油微反应装置上进行评价，评价条件为反应温度 500℃，再生温度 600℃，剂油比 4，催化剂藏量 5g。评价后收集的产品油用色谱法测定其中汽油的族组成。原料

30

油性质见表 1，评价结果列于表 2。

表 1

项目	分析数据
密度 (20℃) /g/cm ³	0.8731
折光 (70℃)	1.4682
粘度 (80℃) /mm ² /s	17.56
减压馏程 / °C	
初馏点	189
5%	398
10%	418
30%	457
50%	497
70%	549
90%	73.5%, 560℃
酸值/mgKOH/g	0.07
残碳/%	0.7
灰分/%	0.05
S 含量/%	0.12
N 含量/%	0.11
C、H 含量/%	
C	86.43
H	13.53

表 2

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	对比 例1	对比 例2	对比 例3	对比 例4	对比 例5
物料 平衡 /m%	干气	2.89	2.82	2.41	2.52	2.12	2.62	2.01	3.09	3.05	2.98	2.88	1.84	2.03	1.88	1.65	1.93
	液化气	35.14	34.54	32.60	34.23	31.43	33.54	30.89	33.23	33.98	32.81	34.66	26.51	33.85	30.26	30.49	32.24
	汽油	37.87	38.50	41.09	39.06	41.64	40.19	37.83	38.58	38.43	39.55	38.67	45.12	42.14	44.83	36.01	40.23
	柴油	10.72	11.01	11.19	11.27	11.75	11.01	10.50	11.54	10.45	11.63	10.85	12.96	10.96	11.45	14.36	12.24
	重油	11.20	10.90	10.50	10.75	10.01	10.40	11.82	10.67	11.11	10.98	10.63	10.95	8.87	8.66	15.48	10.23
	焦炭	2.18	2.23	2.21	2.17	3.05	2.23	3.01	2.89	2.98	2.05	2.31	2.62	2.15	2.92	2.01	3.13
转化率/m%	78.08	78.09	77.31	77.98	78.24	78.59	78.70	76.20	77.79	78.44	77.39	78.52	76.09	80.17	79.89	70.16	77.53
C2*/总C2	0.76	0.75	0.74	0.73	0.71	0.75	0.81	0.70	0.72	0.71	0.72	0.78	0.62	0.78	0.61	0.78	0.63
丙烯, m%	11.52	10.99	10.85	11.13	10.23	10.90	12.54	9.95	11.24	11.02	11.89	11.95	7.67	11.65	8.15	10.25	9.84
总丁烯, m%	10.24	10.17	9.69	10.08	9.57	9.77	11.08	9.38	9.98	9.58	9.87	10.67	6.72	10.15	7.85	8.89	9.13
异丁烯, m%	4.22	4.18	3.89	4.13	3.75	3.98	4.63	3.54	4.11	4.01	4.15	4.40	2.31	4.07	2.75	3.98	3.96
汽油 组成 /m%	正构																
	烷烃	5.21	5.16	4.98	4.96	4.91	4.86	4.9	4.62	4.95	4.58	4.87	4.02	4.16	4.52	4.63	4.78
	异构																
	烷烃	39.39	39.57	39.91	39.48	38.87	38.62	38.59	39.33	39.71	39.29	38.96	36.81	37.10	39.54	39.21	39.01
	烯烃	26.82	27.23	26.12	26.95	28.14	28.81	28.62	27.85	27.16	27.65	28.08	35.12	33.16	27.42	27.68	28.68
	环烷烃	8.23	8.03	8.07	8.32	8.45	8.36	8.41	8.35	8.16	8.62	8.45	8.03	8.06	8.78	8.87	8.59
芳烃	20.35	20.01	20.92	20.29	19.63	19.35	19.62	19.48	19.85	20.02	19.86	19.65	16.02	17.52	19.74	19.61	18.94

从表 2 结果可以看出, 加入本发明提供的经磷、双金属改性的 MFI 结构分子筛后, 与对比例 1 的结果相比较, 丙烯产率和汽油中芳烃含量均有较大幅度提高; 与对比例 2 相比较, 丙烯产率相当, 但汽油中芳烃含量有较大幅度提高; 与对比例 3 相比较, 汽油中芳烃含量相当, 但丙烯收率有较大幅度提高; 与对比例 4 相比较, 丙烯选择性和汽油中芳烃含量相当, 但水热稳定性好, 老化后样品的转化率与对比例 4 相比有较大提高; 与对比例 5 相比较, 丙烯产率和汽油中芳烃含量均有所提高。经磷、铁、锌改性的 MFI 结构分子筛 (实施例 12) 与现有技术磷、铁改性 MFI 结构分子筛 (对比例 2) 相比较, 丙烯产率相当, 但汽油中芳烃含量有较大幅度增加。总之, 本发明提供的经磷、双金属改性的 MFI 结构分子筛, 在转化率变化不大、焦炭、干气增幅不大的情况下, 能保持好的水热稳定性, 表现出同时增产低碳烯烃和提高汽油中芳烃含量的优良性能。

15 实施例 14

本实例说明采用本发明提供的分子筛应用于石油烃催化裂化催化剂中, 对于 C_2-C_4 烯烃的产率及选择性和汽油辛烷值的影响。

在催化剂配方为超稳 Y 型分子筛 20 重%, 粘结剂 30 重%, 载体 35 重%时, 加入 15 重% MFI 结构分子筛作为择形活性组元。采用实施例 6 制备的含磷、铁和锌的分子筛作为择形活性组元, 制成催化裂化催化剂 CAT-20 1, 分别采用对比例 1 制备的磷改性 MFI 分子筛和对比例 5 制备的磷、锌、稀土改性 MFI 分子筛作为择形活性组元制成对比催化剂 CAT-对比 1 和 CAT-对比 2。

将上述样品分别在固定床老化装置上进行 800℃、100%水汽老化 4 小时处理, 并压片筛分出 20-40 目的颗粒, 然后在重油微反应装置上进行评价, 评价条件为反应温度 500℃, 再生温度 600℃, 剂油比 4, 催化剂藏量 5g。评价后收集的产品油用色谱法测定其中汽油的族组成。评价结果列于表 3。

表 3

催化剂	CAT-1	CAT-对比 1	CAT-对比 2
转化率, m%	85.47	85.29	85.34
产品分布, m%			
裂化气	45.16	43.83	44.23
干气	4.23	4.12	4.15
液化气	40.93	39.71	40.08
汽油 ($C_5 \sim 221^\circ\text{C}$)	33.92	35.12	34.76
柴油 ($221 \sim 330^\circ\text{C}$)	9.04	9.18	9.14
重油 ($>330^\circ\text{C}$)	5.49	5.53	5.52
焦炭	6.39	6.34	6.36
总计	100.00	100.00	100.00
其中: 气体产率, m%			
H_2	0.12	0.11	0.11
$C_2^=$	3.16	2.63	2.79
$C_3^=$	17.94	15.63	15.92
$C_4^=$	11.82	10.09	10.61
$C_2^= + C_3^= + C_4^=$	32.92	28.35	29.72
气体中, $C_3^=$ 浓度, m%	39.73	35.66	35.99
汽油组成, m%			
正构烷烃	4.91	4.12	4.67
异构烷烃	38.53	37.11	38.10
烯烃	27.78	34.32	29.04
环烷烃	8.37	8.13	8.21
芳烃	20.41	16.32	19.98

从表 3 结果可以看出, 当使用本发明实施例 6 所提供的分子筛作为催化裂化催化剂择形活性组元时, 与使用对比例 1 所提供的分子筛作为择形活性组元的对比催化剂 CAT-对比 1 相比较, 在转化率变化不大、焦炭、干气增幅不大的情况下, 低碳烯烃选择性提高, 液化气产率增加, 使得低碳烯烃产率有显著提高, 同时汽油中芳烃含量提高了 4 个百分点; 与使用对比例 5 所提供的分子筛作为择形活性组元的对比催化剂 CAT-对比 2 相比较, 汽油中芳烃含量相当, 但低碳烯烃选择性有较大幅度提高,

低碳烯烃产率有显著提高。此结果说明本发明提供的分子筛应用在催化裂化催化剂中表现出优异的增产低碳烯烃同时提高汽油中芳烃含量的性能。

权 利 要 求

1、一种含磷和金属组分的 MFI 结构分子筛，其无水化学表达式，以氧化物的重量计为： $(0 \sim 0.3) \text{Na}_2\text{O} (0.5 \sim 5.5) \text{Al}_2\text{O}_3 (1.3 \sim 10) \text{P}_2\text{O}_5 (0.7 \sim 15) \text{M1}_x\text{O}_y (0.01 \sim 5) \text{M2}_m\text{O}_n (70 \sim 97) \text{SiO}_2$ ，其中，M1 选自 Fe、Co 和 Ni 中的一种，x 表示 M1 的原子数，y 表示满足 M1 氧化态所需的一个数，M2 选自 Zn、Mn、Ga 和 Sn 中的一种，m 表示 M2 的原子数，n 表示满足 M2 氧化态所需的一个数。

2、按照权利要求 1 的分子筛，其无水化学表达式，以氧化物的重量计为 $(0 \sim 0.2) \text{Na}_2\text{O} (0.9 \sim 5.0) \text{Al}_2\text{O}_3 (1.5 \sim 7) \text{P}_2\text{O}_5 (0.9 \sim 10) \text{M1}_x\text{O}_y (0.5 \sim 2) \text{M2}_m\text{O}_n (82 \sim 92) \text{SiO}_2$ 。

3、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Fe，M2 为 Zn。

4、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Fe，M2 为 Mn。

5、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Fe，M2 为 Ga。

6、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Fe，M2 为 Sn。

7、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Co，M2 为 Mn。

8、按照权利要求 1 或 2 的分子筛，其中所说的 M1 为 Ni，M2 为 Mn。

9、权利要求 1 的分子筛为 ZSM-5 分子筛。

10、权利要求 1-9 之一的分子筛作为择形活性组元在石油烃催化裂化催化剂或助剂中的应用。

11、权利要求 1-9 之一的分子筛的制备方法，其特征在于将具有 MFI 结构的钠型分子筛按照分子筛：氨盐： $\text{H}_2\text{O} = 1 : (0.1 \sim 1) : (5 \sim 10)$ 的重量比在室温至 100°C 下交换 0.3~1 小时后过滤，再引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性，在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 0.5~8 小时，其中，M1 选自 Fe、Co 和 Ni 中的一种，和 M2 选自 Zn、Mn、Ga 和 Sn 中的一种。

12、按照权利要求 11 的方法，其中所说的焙烧处理过程是在水蒸气气氛下焙烧。

13、按照权利要求 11 的方法，其中所说的改性采用浸渍或离子交换的方式进行。

14、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95°C 打浆均匀烘干，在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 条件下焙烧后，再与

计算量的含金属 M1 和金属 M2 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀、烘干。

15、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃ 打浆均匀烘干，在 400~800℃ 条件下焙烧后，再与计算量的含金属 M1 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀、烘干，在 400~800℃ 条件下焙烧后，最后再与计算量的含金属 M2 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀、烘干，其中也可将负载两种金属组分的加入顺序颠倒。

16、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃ 打浆均匀烘干，再与计算量的含金属 M1 和含金属 M2 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀烘干，其中也可以将浸渍上述两种溶液的顺序颠倒。

17、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃ 打浆均匀烘干，再与计算量的含金属 M1 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀烘干，最后再与计算量的含金属 M2 的化合物水溶液在室温至 95℃ 混合均匀烘干，其中也可以将浸渍上述两种溶液的顺序颠倒。

18、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物与含金属 M1 和金属 M2 化合物的混合水溶液在室温至 95℃ 混合均匀后烘干。

19、按照权利要求 13 的方法，其中所说的引入磷、过渡金属 M1 和 M2 对分子筛进行改性的过程是将铵交换后的滤饼与计算量的含磷化合物水溶液在室温至 95℃ 打浆均匀烘干，在 400~800℃ 条件下焙烧后，再与计算量的含金属 M1 和金属 M2 化合物的水溶液按 1: (5~20) 的固液比混合均匀后，在 80~95℃，pH=4~7 下搅拌 2~3 小时后过滤，可重复交换多次，交换后所得样品用水洗涤多次，烘干。

20、按照权利要求 14 至 19 之一的方法，其中所说的含磷化合物选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵或磷酸铵之一或其混合物。

21、按照权利要求 14 至 19 之一的方法，其中所说的含金属 M1 的化合物和含金属 M2 的化合物选自它们的水溶性盐。

22、按照权利要求 21 的方法，其中所说的水溶性盐选自硫酸盐、硝酸盐和氯化盐中的一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/001230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷:C01B39,B01J29

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1147420A,(CHPE-N CHINA PETRO-CHEM CORP),16.Apr.1997,see the whole document.	1-22
A	CN1421508A,(CHPE-N CHINA PETRO-CHEM CORP),04.Jun.2003,see the whole document.	1-22
A	US5110776A,(Mobil Oil Corp.),05.May.1992, see the whole document.	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15.Jan.2005

Date of mailing of the international search report

24 • FEB 2005 (2 4 • 0 2 • 2 0 0 5)

Name and mailing address of the ISA/ CN

Authorized officer

ZUOJIAXUN

Facsimile No.

Telephone No. 86-1-62084829

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/001230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1147420A	16.Apr.1997	CN1049406C	16.Feb.2000
CN1421508A	04.Jun.2003	none	
US5110776A	05.May.1992	EP0503876A1	16.Sept.1992
		JP5064743A	19.Mar.1993
		AU652222B	18.Aug.1994
		EP0503876B1	05.Jul.1995
		DE69203254E	10.Aug.1995

DESIGN AVAILABLE COPY

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001230

A. 主题的分类

C01B39/38

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC⁷: C01B39, B01J29

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1147420A, (中国石油化工总公司), 16.4 月 1997, 参见全文	1-22
A	CN1421508A, (中国石油化工股份有限公司), 04.6 月 2003, 参见全文	1-22
A	US5110776A, (美孚石油公司), 05.5 月 1992, 参见全文	1-22

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

15.1 月 2005

国际检索报告邮寄日期

24. 2月 2005 (24. 02. 2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

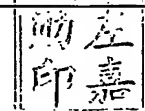
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

左嘉勋

电话号码: (86-10)62084829



BEST AVAILABLE COPY

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/001230

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1147420A	16.4 月 1997	CN1049406C	16.2 月 2000
CN1421508A	04.6 月 2003	无	
US5110776A	05.5 月 1992	EP0503876A1	16.9 月 1992
		JP5064743A	19.3 月 1993
		AU652222B	18.8 月 1994
		EP0503876B1	05.7 月 1995
		DE69203254E	10.8 月 1995

BEST AVAILABLE COPY